

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

<p>89-187912/26 C02 SUMITOMO CHEM IND KK 10.11.87-JP-284806 (17.05.89) A01n-43/56 C07d-403/12 Substd. pyrazole derivs. - are used in fungicide(s) for agricultural and horticultural application C89-083098</p>	<p>SUMO 10.11.87 *JO 1125-379-A C(7-D8, 7-D12, 12-A2C)</p>
<p>Substd. pyrazole derivs. of formula (I) are new:</p> <div data-bbox="219 336 673 493"> <p>(I)</p> </div> <p>R₁ and R₂ = H, halogen, lower alkyl or lower alkoxy; X = O or S.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u> (I) are fungicides, effective e.g. against Pyricularia</p>	<p>oryzac, Erysiphe graminis f. sp. hordei, f. sp. tritici, Diaporthe citri, Venturia nashicola, Sclerotinia cinerea, Elsinoe ampelina, Colletotrichum lagenarium, Sclerotinia sclerotiorum, Alternaria solani and Botrytis cinerea. 400 ppm of (I) is 100% preventively for Rhizoctonia solani, Venturia inaequalis and Botrytis cinerea Persoon, and therapeutically effective for Erysiphe graminis f. sp. tritici.</p> <p><u>PREPARATION</u> (I) are prepd. by reacting 5-hydroxypyrazoles of formula (II) and 2-chloropyrimidine (III), opt. in a solvent (e.g. toluene, dioxane, MeCN, DMF) at room temp. to 200°C (or b. pt. of the solvent):</p> <div data-bbox="836 472 1323 630"> <p>(II)</p> </div> <p>J01125379-A</p>

<p>Equiv. ratio of 2-chloropyrimidine/(II) is 1-5, (pref. 2-3).</p> <p><u>EXAMPLE</u> 0.66g 1,3-dimethyl-4-(4-methylphenyl-thio)-5-hydroxypyrazole and 0.97g (III) were stirred at 130°C for 3 hrs. The reaction mixt. was purified by silica-gel column chromatography (eluant, ethyl acetate) to give 0.80g of 1,3-dimethyl-4-(4-methylphenylthio)-5-(2-pyrimidyloxy)pyrazole, n_D^{22.0} 1.5981. (7ppW179DAHdWgNo0/0).</p>	<p>J01125379-A</p>
---	--------------------

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-125379

⑬ Int.Cl.⁴

C 07 D 403/12
A 01 N 43/56

識別記号

2 3 1

庁内整理番号

6761-4C
C-7215-4H

⑭ 公開 平成1年(1989)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 置換ピラゾール誘導体、その製造方法およびそれを有効成分とする
農薬用殺菌剤

⑯ 特 願 昭62-284806

⑰ 出 願 昭62(1987)11月10日

⑱ 発 明 者 大 住 忠 司 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 藤 村 真 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 潤 外1名

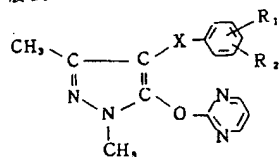
明 細 書

1. 発明の名称

置換ピラゾール誘導体、その製造法およびそ
れを有効成分とする農薬用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

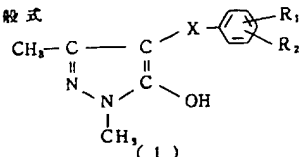
(1) 一般式



(式中、R₁、R₂は同一または相異なり、
水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基
または低級アルコキシ基を表わし、Xは酸
素原子または硫黄原子を表わす。)

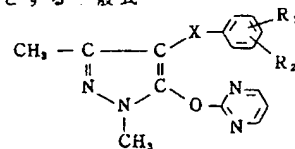
で示される置換ピラゾール誘導体。

(2) 一般式



(式中、R₁、R₂は同一または相異なり、
水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基
または低級アルコキシ基を表わし、Xは酸
素原子または硫黄原子を表わす。)

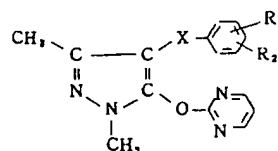
で示される置換5-ヒドロキシピラゾールと
2-クロルピリミジンとを反応させることを
特徴とする一般式



(式中、R₁、R₂およびXは前記と同じ
意味を表わす。)

で示される置換ピラゾール誘導体の製造法。

(B) 一般式



(2)

(式中、 R_1 、 R_2 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 X は酸素原子または硫黄原子を表わす。)

で示される置換ピラゾール誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農薬用殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、置換ピラゾール誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農薬用殺菌剤に関する。

<従来の技術>

これまで、種々の殺菌剤が開発されているが、効力、耐性菌の出現等の点で必ずしも十分に満足すべきものとは言い難い。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明は、植物病害に対し優れた防除効力を有する化合物の開発を目的とするものである。

<問題点を解決するための手段>

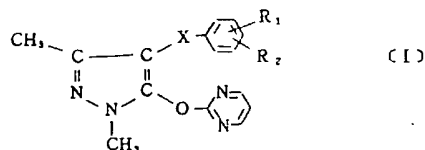
(8)

本発明化合物によって防除できる植物病害としては、イネのいもち病 (*Pyricularia oryzae*)、ごま葉枯病 (*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病 (*Rhizoctonia solani*)、ムギ類のうどんこ病 (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, f. sp. *tritici*)、斑葉病 (*Pyrenophora graminea*)、網斑病 (*Pyrenophora teres*)、赤かび病 (*Gibberella zeae*)、さび病 (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)、雪腐病 (*Typhula* sp., *Micronectriella nivais*)、裸黒穗病 (*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、アイスボット (*Pseudocercospora herpotrichoides*)、雲形病 (*Rhynchosporium secalis*)、葉枯病 (*Septoria tritici*)、み枯病 (*Leptosphaeria nodorum*)、カンキツの黒点病 (*Diaporthe citri*)、そうか病 (*Elsinoe fawcettii*)、果実腐敗病 (*Penicillium digitatum*, *P. italicum*)、リンゴのモニリア病 (*Sclerotinia mali*)、腐らん病 (*Valsa mali*)、うどんこ病 (*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病 (*Alternaria mali*)、

(5)

本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討を重ねた結果、下記、一般式 (I) で示される置換ピラゾール誘導体が、上述のような優れた殺菌活性を有することを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 X は酸素原子または硫黄原子を表わす。)

で示される置換ピラゾール誘導体 (以下、本発明化合物と称する。)、その製造法およびそれを有効成分として含有する農薬用殺菌剤を提供するものである。

(4)

黒星病 (*Venturia inaequalis*)、ナシの黒星病 (*Venturia nashicola*)、黒斑病 (*Alternaria Kikuchiana*)、赤星病 (*Gymnosporangium harae-anum*)、モモの灰星病 (*Sclerotinia cinerea*)、黒星病 (*Cladosporium carpophilum*)、フモブシス腐敗病 (*Phomopsis* sp.)、ブドウの黒とう病 (*Elsinoe ampelina*)、晩腐病 (*Glomerella cingulata*)、うどんこ病 (*Uncinula necator*)、さび病 (*Phakopsora ampelopsidis*)、カキの炭そ病 (*Gloeosporium kaki*)、落葉病 (*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella nawae*)、クリ類の炭そ病 (*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病 (*Sphaerotheca fuliginea*)、つる枯病 (*Mycosphaerella melonis*)、トマトの輪紋病 (*Alternaria solani*)、葉かび病 (*Cladosporium fulvum*)、ナスの褐紋病 (*Phomopsis vexans*)、うどんこ病 (*Erysiphe cichoracoarum*)、アブラナ科野菜の黒斑病 (*Alternaria japonica*)、白斑病 (*Cercospora brassicae*)、ネギのさび病 (*Puccinia allii*)、ダイズの葉斑

(6)

病 (*Cercospora kikuchii*)、黒とう病 (*Elsinoe glycines*)、黒点病 (*Diaporthe phaseolorum*)、インゲンの炭そ病 (*Colletotrichum lindemuthianum*)、ラッカセイの黒渋病 (*Mycosphaerella personatum*)、褐斑病 (*Cercospora arachidicola*)、エンドウのうどんこ病 (*Erysiphe pisi*)、ジャガイモの夏疫病 (*Alternaria solani*)、イチゴのうどんこ病 (*Sphaerotheca humuli*)、チャの網もち病 (*Exobasidium reticulatum*)、白星病 (*Elsinoe leucospila*)、タバコの赤星病 (*Alternaria longipes*)、うどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)、炭そ病 (*Colletotrichum tabacum*)、テンサイの褐斑病 (*Cercospora beticola*)、バラの黒星病 (*Diplocarpon rosae*)、うどんこ病 (*Sphaerotheca pannosa*)、キクの褐斑病 (*Septoria chrysanthemi-indici*)、白さび病 (*Puccinia horiana*)、種々の作物の灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*) 等が挙げられる。

(7)

げられる。

上記反応に用いられる試剤の量は、一般式 (II) で示される置換 5-ヒドロキシピラゾール 1 当量に対して、2-クロロピリジン は 1 ~ 5 当量、好ましくは 2 ~ 3 当量の範囲である。

上記反応に於いて反応温度は任意にとりうるが通常、室温 ~ 200℃ もしくは溶媒の沸騰温度が好ましい。

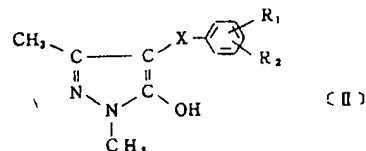
反応終了後は通常の後処理を行なうことにより目的物を得ることができる。

尚、本発明化合物の構造は IR、NMR、MASS 等のスペクトルデータから決定した。

本発明化合物の原料である上記一般式 (II) で示される置換 5-ヒドロキシピラゾールは、例えば、下記反応式に従って製造することができる。

(9)

次に本発明化合物の製造法について詳しく説明する。本発明化合物は、例えば一般式

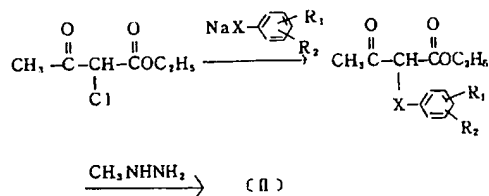


(式中、R₁、R₂ および X は前記と同じ意味を與へる。)

で示される置換 5-ヒドロキシピラゾールと 2-クロロピリジンとを反応させることによって製造することができる。

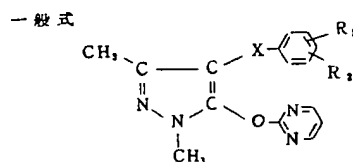
上記反応に於いて、溶媒は必ずしも必要ではないが、用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素類、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙

(8)



上記の製造法によって製造できる本発明化合物のいくつかを第 1 表に示す。

第 1 表



で示される化合物

(10)

特開平 1-125379(4)

化合物番号	R ₁	R ₂	X	物 性
(1)	H	H	O	n _D ^{25.0} 1.5780
(2)	4-Cℓ	H	O	n _D ^{25.0} 1.5774
(8)	8-Cℓ	H	O	n _D ^{25.0} 1.5780
(4)	2-Cℓ	H	O	n _D ^{25.0} 1.5797
(5)	4-OCH ₃	H	O	n _D ^{25.0} 1.5709
(6)	4-CH ₃	H	O	n _D ^{25.0} 1.5678
(7)	8-CH ₃	H	O	n _D ^{25.0} 1.5660
(8)	2-CH ₃	H	O	n _D ^{25.0} 1.5651
(9)	2-C ₂ H ₅	H	O	ガラス状
(10)	2-Cℓ	4-Cℓ	O	ガラス状
(11)	2-F	4-F	O	n _D ^{25.0} 1.5478
(12)	2-CH ₃	4-CH ₃	O	n _D ^{25.0} 1.5978
(18)	H	H	S	n _D ^{25.0} 1.6042
(14)	4-Cℓ	H	S	ガラス状
(15)	4-F	H	S	n _D ^{25.0} 1.5910
(16)	4-Br	H	S	ガラス状
(17)	H	4-OCH ₃	S	n _D ^{25.0} 1.6000
(18)	H	4-CH ₃	S	n _D ^{25.0} 1.5981
(19)	H	3-Cℓ	S	n _D ^{25.0} 1.6128

(11)

アッタパールジャイトクレ、ペントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物が挙げられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、棉実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等が挙げられる。乳化、分散、混濁等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル（アリール）スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステ

(18)

化合物番号	R ₁	R ₂	X	物 性
(20)	H	2-Cℓ	S	n _D ^{25.0} 1.6090
(21)	H	2-OCH ₃	S	mp 141.8℃
(22)	H	2-CH ₃	S	mp 74.9℃
(23)	2-CH ₃	4-CH ₃	S	n _D ^{25.0} 1.5960
(24)	2-CH ₃	6-CH ₃	S	mp 120.8℃
(25)	8-Cℓ	4-Cℓ	S	n _D ^{25.0} 1.6184
(26)	2-Cℓ	6-Cℓ	S	mp 121-128℃
(27)	2-Cℓ	6-Cℓ	S	mp 142.5℃

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合は、他の何らの成分も加えずそのままでもよいが、通常は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粉剤、液剤等に製剤する。この場合、有効成分である化合物の製剤中の有効成分含有量は0.1～99.9%、好ましくは0.5～90%である。

上述の固体担体としては、カオリンクレ、

(12)

ル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC（カルボキシメチルセルロース）、PAP（酸性リン酸イソプロピル）等が挙げられる。

本発明化合物の施用方法として、農薬用殺菌剤として使用する場合は、茎葉散布、土壌処理、種子消毒等があげられるが、通常当業者が利用するどのような施用方法にても十分効果を発揮する。

さらに、本発明化合物は、畑地、水田、果樹園、茶園、牧草地、芝生地等の植物病害防除剤として用いることができ、他の植物病害防除剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強をも期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料と混合して用いることもできる。

本発明化合物を植物病害防除剤の有効成分と

(14)

して用いる場合、その有効成分の施用量は、対象作物、対象病害、病害の発生程度、防除時期、施用方法、施用時期、気象条件等によって異なるが、通常1アールあたり0.1～10リットル、好ましくは0.2～20リットルであり、乳剤、懸濁剤、液剤等を水で希釈して施用する場合には、その施用濃度は0.001～1％、好ましくは0.002～0.2％であり粉剤、粒剤等はなんら希釈することなくそのまま施用する。

<発明の効果>

本発明化合物は、畑地、水田、果樹園、菜園、牧草地、芝生地等において問題となる植物病害に対して、茎葉散布、土壌処理、種子処理等で優れた病害防除効果を示すことから、農薬用殺菌剤として種々の用途に用いることができる。

<実施例>

以下に、本発明を製造例、製剤例および試験例により更に詳しく説明する。

まず、製造例を示す。

(15)

キシエチレンソルビタンモノオレエート8部、CMC8部および水69部を混合し、有効成分の粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉碎して懸濁剤を得る。

製剤例 8

本発明化合物(1)～(27)2部、カオリンクレー88部およびタルク10部をよく粉砕混合して粉剤を得る。

製剤例 4

本発明化合物(1)～(27)20部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、およびキシレン60部をよく混合して乳剤を得る。

製剤例 5

本発明化合物(1)～(27)2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ベントナイト80部およびカオリンクレー65部をよく粉砕混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

(17)

製造例(化合物(18)の合成)

1,8-ジメチル-4-(4-メチルフェニルチオ)-5-ヒドロキシピラゾール0.66g(2.82mmol)および2-クロルピリミジン0.97g(8.46mmol)をバス温180℃にて8時間加熱攪拌した。反応後、反応液をシリカゲルクロマトグラフィー(展開液:酢酸エチル)で精製することにより1,8-ジメチル-4-(4-メチルフェニルチオ)-5-(2-ピリミジルオキシ)ピラゾール0.80gを得た。

次に製剤例を示す。なお、部は質量部を表わす。

製剤例 1

本発明化合物(1)～(27)50部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45部をよく粉砕混合して水和剤を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)～(27)25部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート16部、

る。

次に、本発明化合物が殺菌剤として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。

また防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、莖等の腐爛、病斑の程度を肉眼観察し、腐爛、病斑が全く認められなければ「5」、10％程度認められれば「4」、80％程度認められれば「8」、50％程度認められれば「2」、70％程度認められれば「1」、それ以上で化合物を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、6段階に評価し、それぞれ5, 4, 8, 2, 1, 0で示す。

試験例 1 イネ紋枯病防除試験(予防効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ(近畿88号)を播種し、温室内で28日間育成した。イネの幼苗に、製剤例1に準じて水和剤にした供試薬剤を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように葉

(18)

葉散布した。散布後、植物を風乾し紋枯病菌の含菌寒天懸濁液を噴霧、接種した。接種後、28℃、暗黒、多湿下で4日間置いた後、防除効力を調査した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

供 試 薬 剤		防 除 効 力
化 合 物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(1)	400	5
(2)	400	4
(3)	400	5
(4)	400	5
(5)	400	5
(6)	400	5
(7)	400	5
(8)	400	5
(9)	400	5
(10)	400	5
(11)	400	5

(19)

試験例2 リンゴ黒星病防除試験(予防効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、リンゴを播種し、温室内で20日間育成した。リンゴの幼苗に、製剤例2に準じて懸濁剤にした供試薬剤を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように葉葉散布した。散布後、リンゴ黒星病菌の胞子懸濁液を噴霧、接種した。接種後、15℃、多湿下で4日間置いた後、さらに照明下で15日間生育し、防除効力を調査した。

その結果を第8表に示す。

(24)

供 試 薬 剤		防 除 効 力
化 合 物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(12)	400	5
(18)	400	5
(14)	400	5
(15)	400	5
(16)	400	5
(17)	400	4
(18)	400	5
(19)	400	5
(20)	400	5
(21)	400	8
(22)	400	5
(28)	400	5
(24)	400	8
(25)	400	5
(26)	400	5
(27)	400	8

20
(1-9)

第 8 表

供 試 薬 剤		防 除 効 力
化 合 物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(2)	400	5
(5)	400	5
(6)	400	5
(10)	400	5
(12)	400	5
(14)	400	5
(15)	400	5
(16)	400	5
(17)	400	5
(19)	400	5
(20)	400	5

試験例3 キュウリ灰色かび病防除試験(予防効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、キュウリ(相模半白)を播種し、温室内で14日間育成した。キュウリの幼苗に、製剤例1に

2
(24)

準じて水和剤にした供試薬剤を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後、植物を風乾しMBC耐性灰色かび病菌の菌糸を接種した。接種後、15℃、暗黒、多湿下で8日間置いた後、防除効力を調査した。その結果を第4表に示す。

第 4 表

供 試 薬 剤		防 除 効 力
化 合 物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(14)	400	5
(16)	400	5
(17)	400	5
(19)	400	4
(20)	400	5
(25)	400	5

(2 2)

試験例々 コムギうどんこ病防除試験(治療効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ(農林78号)を播種し、温室内で10日間育成した。コムギの幼苗にうどんこ病菌を接種した。接種後、28℃で8日間生育した後、製剤例2に準じて懸濁剤にした供試薬剤を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後、28℃温室内で7日間生育し、防除効力を調査した。その結果を第5表に示す。

第 5 表

供 試 薬 剤		防 除 効 力
化 合 物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(10)	400	5
(11)	400	5
(14)	400	5
(19)	400	8
(22)	400	8

(2 3 完)

THIS PAGE BLANK (USPTO)